

## SP BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND EATV

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 23 AUG 1999

WIPO PCT

DE 99 / 1505

**Bescheinigung**

09 / 700901

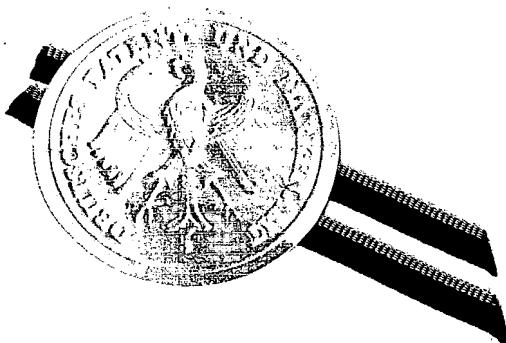
Die Ashland-Südchemie-Kernfest GmbH in Wülfrath/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Alkydharzemulsionen und deren Anwendungen"

am 19. Mai 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole C 09 D und C 08 G der Internationalen Patentklassifikation erhalten.



München, den 22. Juni 1999

**Deutsches Patent- und Markenamt**

**Der Präsident**

Im Auftrag

Aktenzeichen: 198 22 468.0

Ebert

1



5

Zusammenfassung**Alkyldharzemulsionen und deren Anwendungen**

Beschrieben wird ein Zwei-Komponenten-Wasserlacksystem mit dem sich prozeßsicher im wesentlichen blasenfreie Lackschichten mit einer Dicke von mindestens 120 µm herstellen lassen. Das Wasserlacksystem umfaßt eine wäßrige Emulsion eines hydroxyfunktionellen Alkydharzes, wobei das hydroxyfunktionelle Alkydharz aus einer Öl- oder Fettsäurekomponente, einem mehrwertigen Alkohol, einem Polyetherpolyol mit einem Molekulargewicht von 400 bis 8000, einer einbasigen Carbonsäure und einer Dicarbonsäure bzw. deren Anhydrid erhältlich ist.

20

30

35

10.05.98  
**VOSSIUS & PARTNER**

Patentanwälte

~~Belegexemplar  
Darf nicht geändert werden~~



**PATENTANWÄLTE**  
**EUROPEAN PATENT ATTORNEYS**  
**EUROPEAN TRADEMARK ATTORNEYS**  
Dr. VOLKER VOSSIUS, Dipl.-Chem.  
(bis 1992: danach in anderer Kanzlei)  
Dr. PAUL TAUCHNER, Dipl.-Chem.  
Dr. DIETER HEUNEMANN, Dipl.-Phys.  
Dr. PETER A. RAUH, Dipl.-Chem.  
Dr. GERHARD HERMANN, Dipl.-Phys.  
JOSEF SCHMIDT, Dipl.-Ing.  
Dr. HANS-RAINER JAENICHEN, Dipl.-Biol.  
Dr. ALEXA VON UEXKÜLL, M.Sc.  
Dr. RUDOLF WEINBERGER, Dipl.-Chem.  
Dr. WOLFGANG BUBLAK, Dipl.-Chem.  
AXEL STELLBRINK, Dipl.-Ing.  
Dr. JOACHIM WACHENFELD, (Biol.)  
**EUROPEAN PATENT ATTORNEY**  
Dr. RENATE BARTH, Dipl.-Chem.  
**RECHTSANWÄLTE**  
HELGA TREMMEL  
BARBARA GUGGENMOS, Dipl.-Chem.

SIEBERTSTRASSE 4  
81675 MÜNCHEN

POB 860767  
81634 MÜNCHEN  
GERMANY

TELEFON: +49-89-4 13 04-0  
FAX G3: +49-89-4 13 04-111  
FAX G4: +49-89-4 13 04-101

19. Mai 1998

u.Z.: C 1553 DE

ASHLAND-SÜDCHEMIE-KERNFEST GMBH  
42489 Wülfrath, DE

**Alkydharzemulsionen und deren Anwendungen**

Die Erfindung betrifft ein Zwei-Komponenten-Wasserlacksystem und ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Bei herkömmlichen wäßrigen 2-Komponenten-Polyurethanlacken bildet sich aus der Nebenreaktion des Isocyanates mit Wasser  $\text{CO}_2$ , welches zu unerwünschter Blasenbildung in der Lackschicht führt. Nach dem derzeitigen Stand der Technik lassen sich mit derartigen Systemen je nach Grad der Pigmentierung und den Trocknungsbedingungen Schichtdicken von maximal 60 - 80  $\mu\text{m}$  prozeßsicher herstellen. Dagegen zeichnet sich das erfindungsgemäße Zwei-Komponenten-Wasserlacksystem besonders durch eine geringe Blasenempfindlichkeit aus. Dadurch lassen sich Schichtdicken von mindestens 120  $\mu\text{m}$ , meistens sogar von mindestens 150  $\mu\text{m}$  ohne unerwünschte Blasenbildung erzielen.

Wasserverdünnbare Lacke haben aufgrund ökologischer Probleme und dem damit verbundenen Zwang zur Reduzierung von Lösungsmittelemissionen weite Verbreitung gefunden und haben in

1 vielen Bereichen die lösungsmittelhaltigen Anstriche und Be-  
schichtungen ersetzt.

5 In Bereichen mit höchsten Anforderungen an Wetterbeständig-  
keit, Korrosionsschutz und Chemikalienbeständigkeit haben  
sich wäßrige Zwei-Komponenten-Polyurethansysteme seit Jahren  
bestens bewährt. Diese Zwei-Komponenten-Systeme bestehen aus  
10 einer Polyolkomponente und einer Isocyanatkomponente, die  
erst kurz vor der Verarbeitung gemischt werden. Als Isocya-  
natkomponenten werden üblicherweise oligomere Polyisocyanate  
z.B. auf der Basis von Hexamethylendiisocyanat und Isopho-  
rondiisocyanat eingesetzt. Als Polyolkomponente werden  
hauptsächlich hydroxyfunktionelle Polyacrylat-Primär- und  
Sekundärdispersionen, wasserlösliche oder wasseremulgierbare  
15 Polyester und hydroxyfunktionelle Polyurethandispersionen  
eingesetzt.

20 Diese Lacksysteme werden mehr und mehr z.B. in der Fahr-  
zeuglackierung und in der Kunststoff- und Möbellackierung  
eingesetzt. Einer weiteren Verbreitung stand bisher in  
vielen Fällen das Problem mangelnder Prozeßsicherheit entge-  
gen. Insbesondere bei hohen Schichtdicken und ungünstigen  
klimatischen Bedingungen, wie z.B. hoher Luftfeuchtigkeit,  
tritt bei der Trocknung starke Blasenbildung durch CO<sub>2</sub>-Ent-  
wicklung aus der Nebenreaktion des Isocyanates mit Wasser  
auf.

30 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Zwei-Kompo-  
nenten-Wasserlacksystem zur Verfügung zu stellen, das eine  
geringe Neigung zur Blasenbildung aufweist und das geeignet  
ist blasenfreie Lackschichten mit einer Dicke von mindestens  
120 µm, bevorzugt von mindestens 150 µm herzustellen.

35 Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Zwei-Komponenten-Wasser-  
lacksystem, das eine Isocyanatkomponente und eine wäßrige  
Emulsion eines hydroxyfunktionellen Alkydharzes umfaßt. Das  
hydroxylfunktionelle Alkydharz ist erhältlich aus einer Öl-

5  
19.05.90

3

1 oder Fettsäurekomponente, einem mehrwertigen Alkohol, einem Polyetherpolyol mit einem Molekulargewicht von 400 bis 8000, einer einbasigen Carbonsäure und einer Dicarbonsäure bzw. deren Anhydrid.

5

Die erfindungsgemäßen Wasserlacke eignen sich für verschiedene Untergründe wie z.B. Kunststoff, Metall und Holz.

10 Weiterhin stellt die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zwei-Komponenten-Wasserlacksysteme zur Verfügung, umfassend

1. Bereitstellung einer Isocyanatkomponente,
2. Herstellung einer wäßrigen Emulsion eines hydroxyfunktionellen Alkydharzes umfassend

15 a) Umsetzung einer Öl- oder Fettsäurekomponente, eines mehrwertigen Alkohols, eines Polyetherpolyols mit einem Molekulargewicht von 400 bis 8000, einer einbasigen Carbonsäure und einer Dicarbonsäure bzw. deren Anhydrid zu einem hydroxyfunktionellen Alkyd-

20 harz,  
b) Neutralisation des Alkydharzes mit Ammoniak oder Aminen,

c) Emulgieren des Alkydharzes in Wasser.

Alkydharzemulsionen ähnlicher Form sind bereits prinzipiell beschrieben z.B. in der Patentschrift US-A-3,442,835, werden aber bisher ausschließlich als Bindemittel in luft- und ofentrocknenden Einkomponentenlacken eingesetzt. Ein-Komponenten- und Zwei-Komponentenlacke unterscheiden sich insbesondere im Qualitätsniveau wesentlich voneinander. Zweikomponenten-Polyurethanlackierungen sind sowohl in den mechanischen Eigenschaften, wie Elastizität und Härte, aber auch in den Beständigkeiten gegen Wetter, Lösungsmittel und Umwelteinflüsse den lufttrocknenden Einkomponentenlackierungen auf Alkydbasis deutlich überlegen (s. Farbe & Lack 2/98, Seite 85).

19.03.98

1 Das erfindungsgemäße Alkydharz wird aus einer Öl- oder Fett-  
säurekomponente, einem mehrwertigen Alkohol, einem Poly-  
etherpolyol mit einem Molekulargewicht von 400 bis 8000,  
einer einbasigen Carbonsäure und einer Dicarbonsäure bzw.  
5 deren Anhydrid hergestellt.

Vorzugsweise enthält das Alkydharz 10 bis 70 Gew.-%, insbe-  
sondere 15 bis 40 Gew.-% einer Öl- oder Fettsäurekomponente,  
10 10 bis 35 Gew.-%, insbesondere 10 bis 30 Gew.-% eines mehr-  
wertigen Alkohols mit 2 bis 6 Hydroxylgruppen, 3 bis 15  
Gew.-%, insbesondere 3 bis 8 Gew.-% eines Polyetherpolyols  
mit einem Molekulargewicht von 400 bis 8000, insbesondere  
15 1000 bis 6000, 0 bis 25 Gew.-%, insbesondere 10 bis 20 Gew.-%  
einer einbasigen Carbonsäure mit 6 bis 18 Kohlenstoffato-  
men und 10 bis 35 Gew.-%, insbesondere 15 bis 30 Gew.-%  
einer Dicarbonsäure mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen oder de-  
ren Anhydrid. Gegebenenfalls kann bei der Herstellung des  
hydroxyfunktionellen Alkydharzes bis zu 10 Gew.-% einer  
mehrbasigen Carbonsäure, wie z.B. Trimellithsäure oder deren  
20 Anhydrid vorhanden sein.

Als Öl- oder Fettsäurekomponente werden bevorzugt natürliche  
Öle oder deren Fettsäuren, insbesondere nicht-trockende Öle  
oder deren Fettsäuren, die sich durch gute Wetterbeständig-  
keit und geringe Vergilbungsneigung auszeichnen verwendet.  
Die erfindungsgemäß verwendeten nicht-trocknenden Öle umfas-  
sen alle natürlich vorkommenden Öle, die üblicherweise bei  
der Herstellung von Alkydharzen verwendet werden. Der Aus-  
druck "nicht-trocknendes Öl" bedeutet dabei ein Triglycerid  
30 von Fettsäuren, die üblicherweise 10 bis 24 Kohlenstoffatome  
pro Molekül besitzen und eine Jodzahl von <110 aufweisen.  
Gemische sind von der Erfindung mitumfaßt.

35 Geeignete Öle schließen pflanzliche Öle, wie Aprikosen-  
kernöl, Erdnußöl, Kapoköl, Kokosöl, Mandelöl, Olivenöl,  
Palmöl, Rizinusöl ein. Bevorzugt ist Erdnußöl, Kokosöl,  
Rizinusöl.

19.05.98

5

1

Die erfindungsgemäß verwendete Menge Öl kann von 10 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 40 Gew.-% des Endprodukts variieren.

5

Der Ausdruck Öle schließt auch Ester von Fettsäuren mit 10 bis 24 Kohlenstoffatomen mit Triolen, wie Trimethylolethan, Trimethylopropan ein, wobei das Molverhältnis von Fettsäure zu Triol 3:1 beträgt. Gemäß der vorliegenden Erfindung können die Öle als solche oder als esterbildende Vorstufen, wie Fettsäuren und Triole eingesetzt werden, wobei der Ester in situ gebildet wird. Ferner können Gemische verschiedener Öle als Öl- oder Fettsäurekomponente eingesetzt werden.

10

Die einbasige Carbonsäure, die erfindungsgemäß verwendet wird, besitzt 6 bis 18 Kohlenstoffatome pro Molekül und schließt gesättigte aliphatische Säuren, gesättigte cycloaliphatische Säuren und aromatische Säuren ein. Typische Beispiele sind Isodecansäure, Isooctansäure, Cyclohexansäure, Cyclopentansäure, Benzoesäure, p-tert.-Butylbenzoësäure und langkettige Fettsäuren, abgeleitet von Stoffen, wie Kokosnussöl, Palmkernöl, Babassuöl und anderen auf dem Fachgebiet bekannten Fetten und Ölen. Ebenso können Gemische dieser Säuren verwendet werden. Vorzugsweise werden Benzoesäure und p-tert.-Butylbenzoësäure verwendet. Die Menge der erfindungsgemäß verwendeten Säuren beträgt etwa 0 bis etwa 25 Gew.-%, vorzugsweise etwa 10 bis etwa 20 Gew.-% des Alkydharzes. Gemische der einbasigen Carbonsäure sind von der Erfindung mitumfaßt.

30

Die erfindungsgemäß verwendeten Dicarbonsäuren oder ihre Anhydride besitzen 4 bis 10 Kohlenstoffatome pro Molekül und schließen aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Dicarbonsäuren und ihre Anhydride ein. Beispiele für diese Säuren bzw. Anhydride sind Maleinsäure, Fumarsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Azelainsäure und Phthalsäure bzw. die Anhydride dieser Ver-

1 bindungen. Die Mengen, die erfindungsgemäß verwendet werden, betragen etwa 10 bis etwa 35 Gew.-%, vorzugsweise etwa 15 bis etwa 30 Gew.-% des Alkydharzes. Besonders bevorzugt werden Phthalsäure, Isophthalsäure und Adipinsäure als Dicarbonsäure bzw. Anhydrid verwendet. Gemische der Dicarbonsäure sind erfindungsgemäß mitumfaßt.

10 Die erfindungsgemäß verwendeten mehrwertigen Alkohole besitzen wenigstens 2, jedoch nicht mehr als 6 Hydroxylgruppen pro Molekül und 2 bis 8 Kohlenstoffatome. Beispiele dieser mehrwertigen Alkohole schließen Ethylenglykol, Diethylenglykol, Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Sorbitol, Mannitol und ähnliche mehrwertige Alkohole, die zur Herstellung von Alkydharzen verwendet werden können, ein. Gemische dieser mehrwertigen Alkohole können verwendet werden. Besonders bevorzugte mehrwertige Alkohole sind Glycerin, Pentaerythrit und Trimethylolpropan. Gemische mehrwertiger Alkohole liegen im Rahmen der Erfindung.

20 Zur besseren Emulgierbarkeit werden in das Alkydharz etwa 3 bis etwa 15 Gew.-%, vorzugsweise etwa 3 bis etwa 8 Gew.-% Polyetherpolyole, wie Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder Polytetrahydrofuran einkondensiert. Vorzugsweise besitzen die erfindungsgemäß verwendeten Polyoxyethylenglykole eine lange Kette wiederkehrender Oxyethyleneinheiten mit einer Hydroxylgruppe an jedem Ende der Kette. Das bevorzugte mittlere Molekulargewicht der verwendeten Polyglykole beträgt etwa 400 bis etwa 8000, vorzugsweise etwa 1000 bis etwa 6000. Gemische von Polyetherpolyolen sind erfindungsgemäß mitumfaßt.

30 Wie in der Alkydharzchemie üblich, kann das Alkydharz nach dem Einstufen- oder Zweistufenverfahren hergestellt werden.

35 Beim Einstufenverfahren werden Öl- oder Fettsäurekomponente, Monocarbonsäure, mehrwertige Carbonsäure, bzw. das Anhydrid

19.05.98

9

7

1 mit den Polyalkoholen und dem Polyetheralkohol bei Temperaturen von 180 bis 260°C so lange verestert, bis eine Säurezahl von 3 bis 80 KOH/g, bevorzugt von 8 bis 20 KOH/g, erreicht ist.

5 Beim Zweistufenverfahren geht man üblicherweise vom natürlich vorkommenden Öl aus und setzt dieses bei Temperaturen von 180 bis 260°C mit Polyalkoholen, um bis der gewünschte Umesterungsgrad erreicht ist. In der zweiten Stufe wird unter Wasserabspaltung dieses Reaktionsprodukt mit den Mono- und Polycarbonsäuren sowie dem Polyetheralkohol bei 200°C bis 260°C verestert, bis eine Säurezahl von 3 bis 80 mg KOH/g, bevorzugt von 8 bis 20 KOH/g, erreicht ist. Die Säurezahl kann nach einem Verfahren gemäß DIN 53402 ermittelt werden.

10 Für den Fall, daß die Öl- oder Fettsäurekomponente *in situ* aus Vorstufen, z.B. Fettsäure und Triol, gebildet wird, ist ein Einstufenverfahren bevorzugt.

15 Vorzugsweise liegt der Hydroxylgehalt des erfindungsgemäßen Alkydharzes bei 1 bis 8 Gew.-% bezogen auf das Alkydharz. Harze mit niedrigem Hydroxylgehalt benötigen geringere Mengen des teuren Isocyanates zur Härtung, während Harze mit höherem Hydroxylgehalt höhere Isocyanatmengen benötigen, sich aber durch höhere Chemikalienbeständigkeit auszeichnen. Der Hydroxylgehalt kann, wie auf dem Fachgebiet üblich, durch Umsetzung mit Essigsäureanhydrid bestimmt werden.

20 Zur Erhöhung des Ausgangs-Molekulargewichts und zur Verbesserung der physikalischen Trocknung bzw. zur schnelleren An- trocknung kann das Alkydharz mit Isocyanaten vorvernetzt werden. Bei der Modifizierung des hydroxyfunktionellen Alkydharzes mit Isocyanat sollen jedoch nicht mehr als 30 % der verfügbaren Hydroxylgruppen umgesetzt werden.

1 Zur Modifizierung des hydroxyfunktionellen Alkydharzes durch Vorvernetzung mit Isocyanat können Mono-, Di- oder Tri-isocyanate alleine, oder im Gemisch eingesetzt werden. Beispiele für die erfindungsgemäß verwendeten Isocyanate schließen Toluol-2,4-diisocyanat, Toluol-2,6-diisocyanat, 3-Phenyl-2-ethylendiisocyanat, 1,5-Naphthalindiisocyanat, Cumol-2,4-diisocyanat, 4-Methoxy-1,3-diphenyldiisocyanat, 4-Chlor-1,3-phenyldiisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, Diphenylmethan-2,4'-diisocyanat, Diphenylmethan-2,2'-diisocyanat, 4-Brom-1,3-phenyldiisocyanat, 4-Ethoxy-1,3-phenyldiisocyanat, 2,4'-Diisocyanatodiphenylether, 5,6-Dimethyl-1,3-phenyldiisocyanat, 2,4-Dimethyl-1,3-phenyldiisocyanat, 4,4'-Diisocyanatodiphenylether, 4,6-Dimethyl-1,3-phenyldiisocyanat, 9,10-Anthracendiisocyanat, 2,4,6-Toluoltri-isocyanat, 2,4,4'-Triisocyanatodiphenylether, 1,4-Tetramethylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 1,10-Decamethylendiisocyanat, 1,3-Cyclohexyldiisocyanat, 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylisocyanat), Xyoldiisocyanat, 1-Isocyanato-3-methylisocyanato-3,5,5-trimethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat), 1,3-Bis(isocyanato-1-methylethyl)-benzol (m-TMXDI), 1,4-Bis(isocyanato-1-methylethyl)benzol (p-TMXDI) ein. Bevorzugt werden Toluol-2,4-diisocyanat, Toluol-2,6-di-isocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, Diphenylmethan-2,4'-diisocyanat, Diphenylmethan-2,2'-diisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat und Isophorondiisocyanat erfindungsgemäß eingesetzt. Die Umsetzung mit Isocyanat erfolgt üblicherweise im Temperaturbereich von 10° bis 70°C, vorzugsweise 20° bis 50°C.

30 Die erfindungsgemäß beanspruchten Alkydharze sind nach Neutralisation mit Ammoniak oder Aminen ohne Zusatz von Lösungsmitteln in Wasser emulgierbar. Die resultierenden Emulsionen haben üblicherweise einen Feststoffgehalt von 20 bis 70 %, vorzugsweise 30 bis 55 % und einen pH-Wert von 6 bis 9.

17

19.06.98

9

1 Die Neutralisation kann durch Zugabe einer kleinen Menge eines Neutralisationsmittels erreicht werden, wobei ein Teil oder alle Säuregruppen im Harz neutralisiert werden.

5 Geeignete Neutralisationsmittel, die erfindungsgemäß verwendet werden können, schließen Ammoniak, Ammoniumhydroxid und primäre, sekundäre und tertiäre Mono- oder Polyamine, einschließlich Hydroxyamine und insbesondere niedere Alkylamine ein, wie Ethylamin, Butylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Dimethylethylamin, Dimethylisopropylamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Aminopropanol, Dimethylaminopropanol, Tributylamin, Triethylamin, Triisopropanolamin, Ethanolamin, Dimethylethanolamin oder Butanolamin. Amine die bei Temperaturen unter 180°C, vorzugsweise 120°C flüchtig sind, sind bevorzugt. Besonders bevorzugte Amine sind Ammoniak, Triethylamin, Dimethylethylamin, Dimethylisopropylamin, Dimethylethanolamin, Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Aminopropanol oder Dimethylaminopropanol. Die Amine können in unverdünnter Form zugegeben werden, wobei im wesentlichen wasserfreie neutralisierte Harzprodukte erhalten werden, die praktisch unbegrenzt in Wasser verdünnt oder dispergiert werden können. Alternativ können die Harze durch Zugabe einer wäßrigen Lösung oder Dispersion von Aminen neutralisiert werden. Ebenso können anorganische Neutralisationsmittel, wie Kalium- oder Natriumhydroxid oder Carbonate verwendet werden. Auch Gemische von Neutralisationsmitteln können verwendet werden.

30 Das Harz wird dann auf eine gewünschte Viskosität in Wasser eingestellt, wobei eine wäßrige Dispersion mit 5 bis 55 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 55 Gew.-% Harzfeststoff (nicht flüchtig) erhalten wird.

35 Die beschriebenen Alkydharzemulsionen lassen sich anschließend mit denen in der Lackindustrie üblichen Zuschlagsstoffen, wie Pigmenten, Füllstoffen und Hilfsstoffen

1 zu pigmentierten oder unpigmentierten Stammlacken formulieren.

5 Diese Alkydemulsionen zeichnen sich durch hervorragende Stabilität in pH-Wert-Bereichen von 6 bis 9 aus und sind sehr gut zur Formulierung wässriger Zwei-Komponenten-Lacke geeignet.

10 Kurz vor der Verarbeitung wird dem Stammlack der Härter, das heißt das Isocyanat, zugefügt und entweder von Hand oder maschinell homogen vermischt. Als Isocyanat eignen sich die als Vorvernetzer aufgezählten Verbindungen. Besonders geeignet sind jedoch oligomere Polyisocyanate, wie sie auch in konventionellen lösungsmittelhaltigen 2K-PUR-Lacken eingesetzt werden. Es handelt sich dabei beispielsweise um Präaddukte, Isocyanurate, Uretidine, Allophante usw. auf Basis von Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat und Toluylendiisocyanat. Daneben sind auch oligomere Polyisocyanate geeignet, die hydrophile Komponenten enthalten, und speziell für den Einsatz in Wasserlacksystemen konzipiert wurden. Derartige Isocyanatkomponenten sind z.B. in den Patenten EP 0 540 958 B1, EP 0 645 410 B1, EP 0 754 713 A2, EP 0 697 424 A1 beschrieben.

30 Zur Verbesserung der Einarbeitung bzw. zur Verringerung der Viskosität kann der Isocyanatkomponente ein organisches Lösungsmittel, wie z.B. ein Ester, ein Keton oder ein alkylierter Ester mehrwertiger Alkohole oder oligomerer Polyglykole, wie Methoxypropylacetat, Methoxydiglykolacetat usw. zugesetzt werden. Üblicherweise liegt die verwendete Lösungsmittelmenge im Bereich von 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Isocyanat.

35 Das Mischungsverhältnis von Stammlack und Isocyanat-Härter richtet sich nach dem Gehalt der Hydroxylgruppen in der Polyolkomponente und dem NCO-Gehalt in der Isocyanatkomponente. Die stöchiometrischen Verhältnisse werden nach dem

19.05.98

11

1 sogenannten Isocyanat-Grundwert berechnet. Dieser definiert die Menge an Polyisocyanat die 100 Gewichtsteilen der hydroxylgruppenhaltigen Komponenten äquivalent sind.

$$5 \text{ Isocyanat Grundwert} = \frac{42 \times 100 \times \text{OH \% in der Polyolkomponente}}{17 \times \text{NCO \% in der Isocyanatkomponente}}$$

10 In der Praxis hat dieser Isocyanat-Grundwert die Bedeutung eines Richtwertes. Je nach gewünschten Eigenschaften des Lacksystems kann die Härtermenge stark variiert werden. In Wasserlacken setzt man üblicherweise deutlich höhere Isocyanatmengen ein, da z.B. Isocyanat zum Teil mit Wasser zu Polyharnstoffen reagiert und dann nicht mehr zur Vernetzung mit der Polyolkomponente zur Verfügung steht.

15 Diese Mischung hat je nach Zusammensetzung bei Raumtemperatur eine Verarbeitungszeit von 10 min bis zu 6 h. Die Aushärtung des Lackes erfolgt entweder bei Raumtemperatur oder unter forcierten Trocknungsbedingungen wie Erhitzen. Die Reaktion lässt sich mit den in der Polyurethanchemie üblichen Katalysatoren wie z.B. Metallsalzen, Aminen usw. beschleunigen.

20 Überraschenderweise lassen sich mit den erfindungsgemäßen Zwei-Komponenten-Wasserlacksystemen Lackschichten von über 120 µm und sogar über 150 µm ohne Blasenbildung auch unter klimatisch ungünstigen Trocknungsbedingungen wie höherer Luftfeuchtigkeit erreichen. Somit lassen sich mit den erfindungsgemäßen Systemen sehr hochwertige Lackierungen herstellen, die denen, die mit konventionellen lösungsmittelhaltigen 2-Komponenten-Polyurethan-Lacken hergestellt werden, insbesondere in Bezug auf Beständigkeit und mechanische Eigenschaften, z.B. Härte, Elastizität, Haftung usw. gleichkommen.

35

19.09.98 16

12

1 Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

**Beispiel 1**

5 100 g Erdnußöl, 38 g Polyethylenglykol, 78 g para-tert-Bu-  
tylbenzoësäure, 75 g Pentaerythrit werden 3 h bei 230°C er-  
hitzt. Anschließend werden 126 g Phthalsäureanhydrid und 38  
10 g Pentaerythrit zugegeben und das Reaktionsgemisch unter  
Wasserabspaltung bei Temperaturen von 180 bis 250°C so lange  
verestert, bis eine Säurezahl von 10 bis 20 mg KOH/g er-  
reicht ist.

15 Das Reaktionsgemisch wird mit Triethylamin neutralisiert und  
in 550 g Wasser emulgiert. Es entsteht eine feinteilige  
Emulsion mit einem Feststoffgehalt von ca. 45 Gew.-% und  
einem pH-Wert von ca. 7.

**Beispiel 2**

20 Mit der im Beispiel 1 beschriebenen Alkydharzemulsion wird  
nach der folgenden Rezeptur ein Weißlack hergestellt.

- A 33,3 Gew.-Teile Alkydemulsion aus Beispiel 1
- B 27,8 Gew.-Teile Titandioxid
- C 0,7 Gew.-Teile Dispergieradditiv
- E 26,7 Gew.-Teile Alkydemulsion aus Beispiel 1
- F 8,5 Gew.-Teile Wasser

30 Die Mischung A, B, und C wird über eine Rührwerkskugelmühle  
dispergiert. Anschließend werden die Komponenten E und F zu-  
gemischt.

**Beispiel 3**

35 Der nach Beispiel 2 hergestellte Stammlack wird im Verhält-  
nis 4:1 bezogen auf das Gewicht mit einem Isocyanathärter  
der Zusammensetzung

19.05.90

15

13

1

70 Gew.-Teile Polyisocyanat basierend auf Hexamethylen-di-isocyanat und

30 Gew.-Teile Methoxypropylacetat

5

gemischt.

Die Lack/Härtermischung hat eine Verarbeitungszeit von ca. 4 h und läßt sich bis zu einer Trockenschichtdicke von 180 µm verarbeiten, ohne daß es zu unerwünschter Blasenbildung durch CO<sub>2</sub>-Entwicklung kommt. Die Trocknung erfolgt über Nacht oder forciert in ca. 30 min bei 80 bis 100°C. Geeignete Untergründe sind z.B. Kunststoff, Metall und Holz.

#### Beispiel 4

15

Klarlack-Alkydemulsionsbasis als Möbel- oder Parkettlack

87 g Alkydemulsion aus Beispiel 1

2 g Verlaufsadditive

20

2 g Butyldiglykolacetat und

9 g Wasser

werden homogen vermischt.

Vor der Verarbeitung wird die Isocyanatkomponente aus Beispiel 2 im Verhältnis 3:1 zugemischt.

30

Der Lack läßt sich bis zu einer Trockenschichtdicke von 150 µm blasenfrei verarbeiten. Die Verarbeitungszeit beträgt ca. 4 h. Die Härtungszeit beträgt bei Raumtemperatur ca. 15 h. Forcierte Trocknung bei ca. 80°C ist möglich.

35

1

Patentansprüche

1. Zwei-Komponenten-Wasserlacksystem, umfassend eine Isocyanatkomponente und eine wäßrige Emulsion eines hydroxyfunktionellen Alkydharzes, gekennzeichnet dadurch, daß das Alkydharz aus einer Öl- oder Fettsäurekomponente, einem mehrwertigen Alkohol, einem Polyetherpolyol mit einem Molekulargewicht von 400 bis 8000, einer einbasigen Carbonsäure und einer Dicarbonsäure bzw. deren Anhydrid erhältlich ist.
5. 2. Zwei-Komponenten-Wasserlacksystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das hydroxyfunktionelle Alkydharz einen Hydroxylgehalt von 1 bis 8 Gew.-% aufweist.
10. 3. Zwei-Komponenten-Wasserlacksystem nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das hydroxyfunktionelle Alkydharz durch Umsetzung mit Isocyanat zusätzlich modifiziert ist.
15. 4. Verfahren zur Herstellung eines Zwei-Komponenten-Wasserlacksystems nach einem der Ansprüche 1 bis 3, umfassend
  1. Bereitstellung einer Isocyanatkomponente,
  2. Herstellung einer wäßrigen Emulsion eines hydroxyfunktionellen Alkydharzes umfassend:
    - a) Umsetzung einer Öl- oder Fettsäurekomponente, eines mehrwertigen Alkohols, eines Polyetherpolyols mit einem Molekulargewicht von 400 bis 8000, einer einbasigen Carbonsäure und einer Dicarbonsäure bzw. deren Anhydrid zu einem hydroxyfunktionellen Alkydharz,
    - b) Neutralisation des hydroxyfunktionellen Alkydharzes mit Ammoniak oder Amin,
    - c) Emulgieren des hydroxyfunktionellen Alkydharzes in Wasser.
20. 30. 35.

10.05.98

17

15

1 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkydharz zusätzlich mit Isocyanat umgesetzt wird.

5

10

15

20

30

35

